



**Office de la propriété  
intellectuelle  
du Canada**

Un organisme  
d'Industrie Canada

**Canadian  
Intellectual Property  
Office**

An Agency of  
Industry Canada

PCT/CA 2004/000956

26 JULY 2004 26-07-04

REC'D 27 AUG 2004

WIPO

PCT

*Bureau canadien  
des brevets  
Certification*

*Canadian Patent  
Office  
Certification*

La présente atteste que les documents  
ci-joints, dont la liste figure ci-dessous,  
sont des copies authentiques des docu-  
ments déposés au Bureau des brevets.

This is to certify that the documents  
attached hereto and identified below are  
true copies of the documents on file in  
the Patent Office.

Mémoire descriptif et dessins, de la demande de brevet no: 2,432,397, tels que déposés, le  
25 juin 2003, par **HYDRO-QUÉBEC**, cessionnaire de Karim Zaghib, Michel Armand,  
Abdelbast Guerfi, Patrick Charest, Robert Kostecki and Kimio Kinoshita, ayant pour titre:  
"Procédé De Préparation D'Électrode À Partir D'un Silicium Poreux, Électrode Ainsi  
Obtenue Et Système Électrochimique Contenant Au Moins Une Telle Électrode".

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

*Tracey Paulson*  
Agent certificateur/Certifying Officer

26 juillet 2004

Date

**Canada**

(CIPO 68)  
91-05-01

OPIC



CIPO

### **ABRÉGÉ DESCRIPTIF**

Procédé de préparation d'anode à partir d'un matériau poreux permettant l'obtention d'une anode utile dans des systèmes électrochimiques présentant au moins une des propriétés suivantes: une grande capacité en mAh/gramme, une grande capacité en 5 mAh/litre, une bonne cyclabilité, un faible taux d'autodécharge, et une bonne tolérance environnementale.

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ÉLECTRODE À PARTIR D'UN  
SILICIUM POREUX, ÉLECTRODE AINSI OBTENUE ET SYSTÈME  
ÉLECTROCHIMIQUE CONTENANT AU MOINS UNE TELLE  
ÉLECTRODE**

5

**Domaine technique de l'invention**

La présente invention a pour objet, un procédé de préparation d'électrodes à partir d'un silicium poreux.

10 La présente invention a également pour objet des électrodes obtenues à partir d'un silicium poreux ou contenant un silicium poreux, en particulier des électrodes négatives pour les micro batteries au lithium qui contiennent un silicium poreux.

15 Un autre objet de la présente invention est constitué par tout générateur contenant au moins une électrode obtenue à partir d'un silicium poreux ou contenant un silicium poreux.

**Description de l'état de la technique**

20 Les générateurs à électrolytes polymères récemment développés utilisent le lithium métallique, parfois le sodium, ou d'autres métaux alcalins, comme feuillets d'anode. Les métaux alcalins sont malléables et peuvent être mis en oeuvre sous forme de films minces comme cela est mentionné dans les brevets CA-A-2.099.526 et CA-A-2.099.524. Toutefois, l'usage du lithium métallique ou d'autres métaux alcalins présente, dans certains cas d'utilisation extrême, e.g. à des températures supérieures à 100° Celsius, des  
25 risques de fusion du lithium ou du métal alcalin et de destruction de la cellule électrochimique. De plus, dans des conditions forcées de cyclage électrochimique, la formation de dendrites, par exemple de dendrites de lithium peut se produire, notamment en présence de courants de recharge trop élevés. La formation de dendrites s'accompagne de nombreux désavantages. Alors que le même alliage, lorsqu'il fonctionne à un potentiel  
30 plus anodique, par exemple à un potentiel dont la valeur est comprise entre +300 à 450

mVolts pour le lithium aluminium vs le lithium, ne permet par le dépôt de lithium ni la croissance dendritique.

L'usage d'alliages de métaux alcalins notamment le lithium est ainsi décrit dans le brevet  
5 US-A-4.489.143, dans le cas de générateurs fonctionnant en milieux sels fondus.

En milieux organiques, et plus particulièrement en milieu polymère, où les épaisseurs des  
films d'électrodes sont inférieures à 100 micromètres, il devient très difficile de mettre en  
oeuvre des feuillards d'anode alliés (aussi appelés feuillards à base d'alliages). En effet,  
10 les composés intermétalliques du lithium utilisables comme anodes, tels que  $\text{LiAl}$ ,  
 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_{21}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$  et autres sont durs et cassants et ne peuvent être laminés  
comme le lithium ou comme le lithium faiblement allié. Il est par ailleurs mentionné dans  
CA-A-1.222.543, que ces anodes peuvent être élaborées en films minces en produisant  
des composites constituées de poudres du composé intermétallique liées par l'électrolyte  
15 polymère, ou encore, dans US-A-4.590.840, qu'il est possible dans certaines conditions  
de pré-lithié le feuillard du métal hôte de l'anode, en en traitant chimiquement la surface  
ou en chargeant électrochimiquement une partie du feuillard.

Toutefois, ces techniques quoique fonctionnelles dans certaines conditions, mettent en  
20 oeuvre des matériaux réactifs, et les alliages pré-insérés sont souvent pyrophoriques ou  
posent des difficultés de mise en oeuvre et d'optimisation des performances. Lorsque les  
anodes sont préparées à l'état déchargé, une des difficultés majeures à surmonter vient de  
l'importante variation volumique résultant de la formation de l'alliage qui entraîne des  
stress importants sur la structure.

25 Lorsque l'on cherche à former l'alliage à partir d'un feuillard du métal hôte non-lithié lors  
de l'assemblage ou après l'assemblage d'un générateur à électrolyte polymère, l'expansion  
volumique de la structure dans le sens de l'épaisseur des feuillards peut être compensée  
par un design approprié de la cellule en accommodant par exemple l'augmentation  
30 d'épaisseur totale des feuillards superposés, d'autant plus que dans le sens de l'épaisseur,  
la variation est très courte et donc beaucoup plus négligeable.

Il existait donc un besoin pour de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisées comme élément constitutif d'une électrode et dépourvus d'un ou de plusieurs des inconvénients des matériaux traditionnellement utilisés dans cette application.

- 5 Il existait plus particulièrement un besoin pour un nouveau matériau d'électrode présentant au moins une des propriétés suivantes:

- une grande capacité en mAh/gramme;
- une grande capacité en mAh/litre;
- 10 - une bonne cyclabilité;
- un faible taux d'autodécharge; et
- une bonne tolérance environnementale.

#### **Breve description des dessins**

- 15 **La Figure 1** montre le mécanisme d'insertion du lithium dans le silicium par un procédé selon l'invention.

- La Figure 2** montre le mécanisme de formation électrochimique, selon un mode de  
20 réalisation de l'invention, d'un silicium poreux qui sert comme anode pour micro batteries.

- La Figure 3** est relative à la fabrication d'une micro batterie selon l'invention à partir d'une électrode à base de silicium poreux enrobé de carbone. Le rôle de ce carbone est  
25 d'établir un pont électrochimique entre le silicium et le lithium. De plus, le carbone assure aussi la conductivité électronique de l'électrode négative à base de silicium poreux. Il sert également à l'adhésion des particules de silicium lors de l'extension volumique.

#### **Résumé de l'invention**

- 30 La présente invention concerne l'utilisation d'un silicium poreux dans une micro batterie. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un générateur électrochimique incluant une électrode négative comprenant un métal poreux hôte, notamment le silicium. Le

feuillard de métal hôte étant destiné à constituer ultérieurement une électrode négative et possédant la propriété d'absorber l'expansion latérale et de prévenir substantiellement le changement dans le plan du métal poreux lors de la formation d'alliage entre le métal hôte et le métal alcalin, notamment le lithium.

## 5 **Description de modes préférentiels de l'invention**

Le silicium poreux est utilisé comme matériau actif constitutif de l'anode pour la batterie li-ion. La capacité théorique du silicium poreux est de 1970 mAh/grammes et de 2280 mAh/l.

- 10 L'extension volumique associée à l'alliage de silicium et de lithium est de préférence comprise entre 30 et 40 %. Ainsi les cavités formées dans le silicium poreux servent à compenser l'expansion volumique de l'alliage à base de Li et de Si.

Le mécanisme de l'insertion de lithium chimique ou électrochimique dans le silicium poreux d'après un mode de réalisation de l'invention est réalisé dans la Figure 1.

- 15 L'espace vide dû à la porosité du silicium est occupé par l'extension volumique de l'alliage  $\text{Si}_x\text{Li}_y$ , avec x variant de 1 à 5 et y variant de 4 à 21. De préférence, l'alliage est de formule  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ .

20

## **Préparation du silicium poreux**

Dans le cadre des procédés de préparation de silicium poreux selon l'invention, un mélange de  $\text{NH}_4\text{F}$  est avantageusement utilisé pour dissoudre Si et  $\text{SiO}_2$  présents comme impuretés.

25

Le silicium poreux est obtenu électrochimiquement dans un électrolyte à base de  $\text{NH}_4\text{F}$  (50%) +  $\text{H}_2\text{O}$  + Méthanol dans un ratio de (2 : 2 : 1), l'ajout du méthanol permet d'éviter la formation de l'hydrogène sur la surface. Le taux de porosité est calculé selon le taux d'intercalation du lithium qui est proportionnel à l'extension volumique de l'alliage  $\text{Si}_x\text{Li}_y$ .

30

### Exemples

Il a été trouvé que des micro batteries, selon l'invention, utilisant des microélectrodes contenant du carbone et à base de silicium poreux peuvent être fabriquées par différentes techniques. Deux techniques particulièrement avantageuses sont ci-après expliquées de façon détaillée.

#### Première technique de préparation d'une électrode à base de silicium poreux

Il s'agit de la pyrolyse, thermique ou par laser des hétéroatomes de type H ou O présents à la surface de la silice qui ont été déposés comme couches minces sur l'isolant aussi appelé "l'insulator".

Les deux techniques impliquent la conversion des fonctions C-H-O en carbone, mais elles diffèrent dans la procédure par la formation de microstructures qui forment les microélectrodes dans la micro batterie. Dans les deux techniques, on part préférentiellement d'une qualité commerciale de silicium appelé silicium dense disponible sous forme de gaufres.

Selon une approche avantageuse, les techniques de préparation de semi-conducteurs impliquent le "patterning" du carbone par les méthodes de photolithographie impliquant un masque photo qui est employé pour "modeler" les structures d'électrodes qui peuvent être des surfaces interdigitalisées des électrodes.

Un silicium conventionnel de transfert "gaufre" avec une couche d'isolation peut servir comme substrat pour les microélectrodes. Selon cette approche innovatrice, des électrodes de carbone sont formées à partir de photo-résistance régulière par traitement thermique (températures de 600 à 1100° Celsius dans une atmosphère inerte pendant une heure) qui les carbonise et qui rend la photo-résistance électriquement conductrice.

Les matériaux d'électrodes électrochimiquement actives peuvent être déposés de façon sélective sur les carbones par des méthodes électrochimiques, et pour certaines applications, le carbone lui-même peut servir comme électrode.

- Le procédé qui est utilisé pour fabriquer les structures des microélectrodes met en oeuvre une succession d'étapes. Dans la première étape, une fine couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (environ 100 nm) est déposée par déposition de vapeur chimique (CVD), qui sert d'isolateur pour séparer le silicium conducteur "wafer" de la structure carbonée. Des étapes subséquentes impliquant le couchage spin, le "patterning" et la pyrolyse de photo-résistance sont utilisés pour former la structure finale carbonée. À la fois la photo-résistance négative et celle positive sont utilisables pour former les micro-électrodes conductrices carbonées.

#### Deuxième technique de préparation d'une électrode à base de silicium poreux

- La seconde approche n'implique pas l'utilisation d'un masque photo. Au contraire, un étroit faisceau laser avec "path", contrôlé pour se déplacer selon une trajectoire spécifique "path", est utilisé. Le contrôle du déplacement du faisceau laser sur la surface de la photo-résistance par contrôle informatique autorise la préparation d'une large variété de dispositifs de microélectrodes comportant des canaux. L'intensité de la puissance de la vapeur laser est contrôlée afin d'éviter la vaporisation de la photo-résistance, au lieu de sa conversion en carbone, et ceci minimise aussi la perte de carbone par ablation au laser. Dans une étape subséquente, les photo-résistances n'ayant pas réagi dans certains secteurs qui ne sont pas exposés à la vapeur laser sont dissoutes pour laisser seulement les microélectrodes carbonées sur la gaufre de silicium. La radiation du faisceau laser est capable de convertir le polymère photo-résistant en carbone. De même, des résultats comparables à ceux obtenus par la pyrolyse thermique, sont obtenus par mise en œuvre d'un spectre Raman.

- Le document How Semiconductors are made E. Reichmanis and O. Nalamasu, Bell Labs, Lucent Technologies, Intersil, 20,06,2003, Intersil Corporation Headquarters and Elantec Product Group, 675 Trade Zone Blvd, Milpitas, CA 95035 décrit des gaufres de silicium (et leur mode de préparation) utilisables dans le cadre de la présente invention.

Le document de Martin Key, intitulé SU-8 Photosensitive Epoxy, CNM, Campus UAB, Bellaterra 08193, Barcelona, Spai (<http://www.cnm.es/projects/microdets/index.html>) illustre des méthodes permettant de déposer un polymère carboné sur des gaufres de silicium.



Le document Direct Measurement of the Reaction Front in Chemically Amplified Photoresists, E. Reichmanis and O. Nalamasu, Bell Labs, Lucent Technologies, Sciences, 297, 349 (2002) décrit des méthodes couramment utilisées pour attaquer des zones sélectionnées des photo-résistances.

- 5 Le contenu de ces trois demandes est incorporé par référence à la présente demande.

- Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer auxdites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et
- 10 incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

### Revendications

1. Procédé de préparation d'anode à partir d'un matériau poreux.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau poreux est susceptible de former un alliage avec un métal alcalin.
- 5 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le matériau poreux est un silicium poreux.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ladite anode est obtenue par formation d'un alliage à partir d'au moins une source de silicium poreux et d'au moins un métal alcalin, ledit métal alcalin étant choisi de  
10 préférence dans le groupe constitué par Li, Na, Ca et les mélanges de ces derniers.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le taux de porosité du silicium poreux utilisé pour former l'anode est tel que le silicium poreux peut absorber l'extension volumique générée lors de la formation de l'alliage avec le métal alcalin.
- 15 6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'anode est à base d'un silicium poreux, dont la porosité, mesurée selon la méthode du porosimètre à mercure, varie de 5 à 95 % en volume, et qui est de préférence d'environ 75% en volume.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la préparation de l'alliage se fait par voie chimique et/ou électrochimique.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le silicium poreux est obtenu à partir d'un silicium monocristal.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le silicium poreux est obtenu à partir de silicium monocristal sous forme de gaufres.
- 25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le silicium poreux est obtenu à partir de la source de silicium, par traitement électrochimique, dans un bain comprenant au moins un sel, ledit sel étant de préférence choisi dans

le groupe constitué par  $\text{NH}_x\text{F}_y$  avec X étant 4 ou 5 et Y étant 1 ou 2, plus préférentiellement encore le sel choisi est  $\text{NH}_4\text{F}$ .

- 5 11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le bain utilisé pour le traitement de la source de silicium contient au moins un sel en solution, qui est de préférence un mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , et au moins un solvant non aqueux qui est de préférence un alcool ou une cétone, le ou les solvants étant choisi(s) de préférence dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol et l'acétone .

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le bain contient en volume de:

- 10 - 10 à 60 % de  $\text{NH}_4\text{F}$ ;  
- 5 à 20 % de méthanol; et  
- 75 à 20 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'alliage à base de silicium poreux est sous la forme  $\text{Si}_x\text{Li}_y$ , avec x représentant un nombre compris entre 1 et 5, et y représentant un nombre compris entre 5 et 21.

- 15 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel x représente environ 4 et y représente environ 21.

- 20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 14, dans lequel l'alliage formé est de type  $\text{Si}_x\text{Li}_y$  et il est obtenu chimiquement en contactant une source de silicium avec du lithium et/ou du lithium métallique sous forme de feuillets ou de gaufres, à une température comprise entre 40 et 100°Celsius, de préférence à une température d'environ 80° Celsius.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la durée de la mise en contact de la source de silicium et du lithium métallique est comprise entre 1 et 12 heures, de préférence ladite durée est d'environ 3 heures.

- 25 17. Anode obtenue par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Anode caractérisée en ce quelle contient de préférence au moins 80 % de silicium poreux.
19. Anode selon la revendication 18, recouverte au moins partiellement de carbone.
- 5 20. Système électrochimique comportant au moins une anode telle que définie dans l'une quelconque des revendications 17 à 19 et au moins un électrolyte.
21. Système électrochimique sous forme de batterie selon la revendication 20, dans laquelle l'électrolyte est de type, liquide, gel, ou polymère.
- 10 22. Batterie selon la revendication 21, dans laquelle la cathode est de type  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ , de préférence la cathode est de type I à 5 Volts.
- 23 Batterie selon la revendication 22 de type rechargeable, de préférence de type lithium ion.
24. Batterie selon la revendication 23, sous forme de micro batterie.
- 15 25. Utilisation d'une anode selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans un système électrochimique.
26. Utilisation selon la revendication 25 comme électrode négative pour micro batteries au lithium.
- 20 27. Procédé de fabrication d'une électrode à base de silicium poreux et recouverte au moins partiellement de carbone par pyrolyse thermique, la pyrolyse étant conduite de préférence à une température comprise entre 600 et 1.100°C et de préférence pour une durée comprise entre 30 minutes et 3 heures, d'une couche de polymère déposée de préférence en couche mince sur un support (isolant) en silicium.
- 25 28. Procédé de fabrication d'une électrode à base de silicium poreux et recouvert au moins partiellement de carbone, par pyrolyse laser, le faisceau laser ayant de préférence une intensité comprise entre 10 et 100 milliwatts et étant placé de

préférence à une distance comprise entre 0,5 micromètres et 1 millimètre du support en silicium, de préférence pendant une durée comprise entre 10 secondes et d'une couche de polymère déposée de préférence en couche mince sur un support (isolant) en silicium.

- 5      29. Procédé selon la revendication 27 ou 28, dans lequel le support en silicium est constitué par un monocristal de silicium et il a une épaisseur comprise entre 100 microns et 3 millimètres.
30. Électrode obtenue par mise en œuvre d'un des procédés défini dans l'une quelconque des revendications 26 à 28.
- 10     31. Système électrochimique comportant au moins une électrode selon la revendication 30.
32. Batterie, micro batterie, électrode, générateur électrochimique, utilisation et procédé tels que décrits dans la description.

### Brevet Silicium

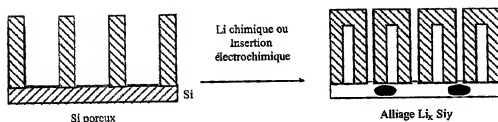


Figure 1 : Mécanisme d'obtention à base de Si poreux oletype

## Brevet Silicium



Figure 2 : Mécanisme d'obtention de Si poreux

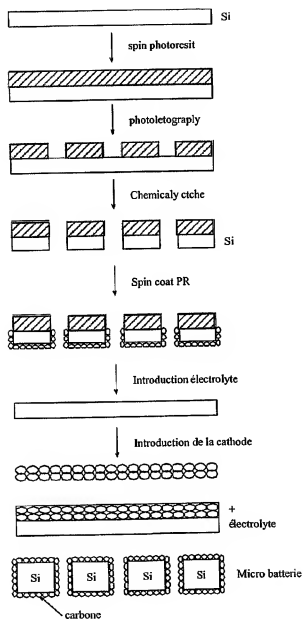


Figure 3 : Fabrication d'une micro batterie à base de Silium poreux



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_